

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-347297

(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.Cl. H01L 21/316  
H01L 29/78

(21)Application number : 2002-191265

(71)Applicant : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.2002

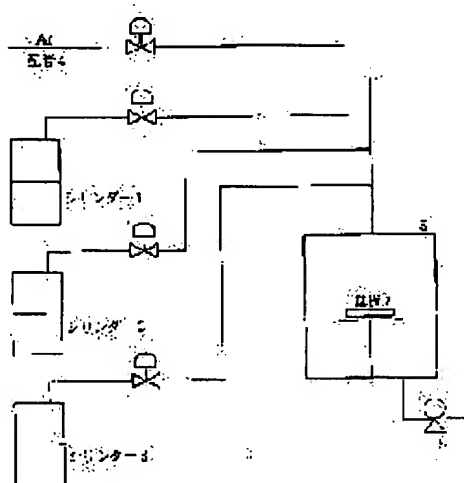
(72)Inventor : YASUHARA MIKIKO  
KADOKURA HIDEKIMI

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING HAFNIUM SILICATE FILM BY ATOM LAYER ADSORPTION AND DEPOSITION METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a hafnium silicate film by an ALD method by supplying and using a material particularly required by the ALD method which has high steam pressure and a small particle size, and readily reacts with an oxygen supply source or a silicon supply source.

SOLUTION: The hafnium silicate film is formed by the ALD method by combining  $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$  and  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  which are compounds each having a small particle size, sufficient steam pressure at a low temperature, and high reactivity with water.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3627106

[Date of registration] 17.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-347297  
(P2003-347297A)

(43) 公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 5 F 0 5 8
29/78		29/78	3 0 1 G 5 F 1 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-191265(P2002-191265)

(22) 出願日 平成14年5月27日 (2002.5.27)

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所  
埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号

(72) 発明者 安原 三紀子

埼玉県比企郡鳩山町槻ヶ丘1丁目6番10号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川1丁目25番地7号203室

Fターム(参考) 5F058 BA20 BC20 BF02 BF25 BF27

BF29 BH01 BJ04

5F140 AA00 BA01 BD13 BE02 BE03

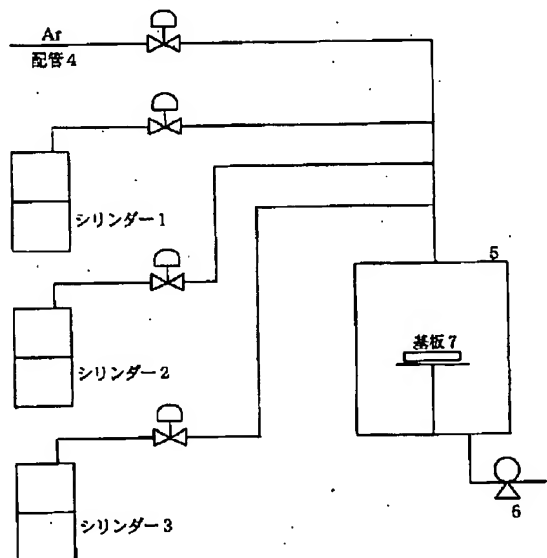
BE09 BE10 BE16

(54) 【発明の名称】 原子層吸着堆積法によるハフニウムシリケート薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 A L D法によるハフニウムシリケート薄膜の製造方法に関し、A L D法用の原料として特に求められている、蒸気圧が高く、分子サイズが小さく、酸素供給源やケイ素供給源と反応しやすい原料を提供し、且つそれを用いてA L D法にてハフニウムシリケート薄膜を製造する方法を提供する。

【解決手段】 分子サイズが小さく、低温でも十分な蒸気圧を持ち、水との反応性が高い化合物である、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ と $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ の組み合わせによって、A L D法にてハフニウムシリケート薄膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】原子層吸着堆積法（ALD法）による hafnium silicate 薄膜の製造方法において、テトラキス（ジメチルアミノ）hafnium とテトラメトキシシランと酸化剤を原料として用いることを特徴とする原子層吸着堆積法による hafnium silicate 薄膜の製造方法。

【請求項2】酸化剤が水であることを特徴とする請求項1記載の原子層吸着堆積法による hafnium silicate 薄膜の製造方法。

【請求項3】酸化剤がオゾンであることを特徴とする請求項1記載の原子層吸着堆積法による hafnium silicate 薄膜の製造方法。

【請求項4】順に、テトラキス（ジメチルアミノ）hafnium、酸化剤、テトラメトキシシラン、酸化剤を1サイクルとしてALD室に導入することを特徴とする請求項1～3に記載の原子層吸着堆積法による hafnium silicate 薄膜の製造方法。

【請求項5】テトラキス（ジメチルアミノ）hafnium の導入回数ならびにテトラメトキシシランの導入回数を任意に選択することにより、hafnium silicate 薄膜中の hafnium とケイ素の比を所定の値にすることを特徴とする請求項4に記載の原子層吸着堆積法による hafnium silicate 薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置のゲート絶縁膜である hafnium silicate 膜を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置のゲート絶縁膜として、現在のところ二酸化ケイ素が主要材料として用いられている。しかし、ゲート長の微細化に伴い、ゲート絶縁膜もさらなる薄膜化が要求されている。その解決法として、二酸化ケイ素よりも高誘電率の材料が求められており、二酸化ケイ素を用いることによる限界が近づいている。二酸化ケイ素に替わる絶縁膜材料として、二酸化ケイ素よりも高誘電率である hafnium silicate、ジルコニウム silicate、酸化 hafnium、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム等が検討されている。このうち hafnium silicate は、高温までアモルファス状態が保たれ、膜質が良く、リークが少ない膜として最も期待されている。

【0003】ゲート絶縁膜の薄膜方法としては、スパッタ法、MOCVD法が挙げられるが、さらなる薄膜化に応えられるものではない。この薄膜化に応える手段として、原子及び分子レベルの膜厚を制御できるALD法が有望視されている。ALD法は、各原料ガスを同時ではなく交互に供給することで、CVDの素過程である各原料ガスの表面吸着と表面反応を単分子層レベルで制御して、原子層あるいは分子層を一層毎に成長させる方法で

ある。よって、ALD法用の原料として特に求められることは、蒸気圧が高く、分子サイズが小さく、酸素供給源やケイ素供給源と反応しやすいことが挙げられる。分子サイズが小さいと単分子層の吸着モル量が増すので、装置のスループットが上がる。

【0004】MOCVD法ではシリコン基板上にゲート絶縁膜を堆積する際、比較的高温が必要であるため、主な酸素供給源である酸素、オゾンによってシリコン基板が酸化され、界面層が形成し、膜が厚くなってしまおうという問題がある。すなわち、酸素供給剤としてオゾンや酸素を用いた場合、各原料ガスが同時供給されるために、むき出しの基板表面にオゾンが接触し、表面を酸化、界面層が形成されてしまう。よってMOCVD法でシリコン基板上にゲート絶縁膜を堆積する場合、酸素供給剤にオゾンや酸素を用いることは困難であり、また薄膜化も期待できない。しかし、各原料ガスを交互供給し、各原料ガスの基板への表面吸着と表面反応を制御するALD法では、基板表面に原料ガスを吸着させた後に酸素供給剤を供給するため、酸素供給剤が基板表面に接触せず、界面層を形成しない。ALD法にて有望視されている酸素供給源として、水や過酸化水素、オゾン、金属アルコキッドが挙げられる。

【0005】一般に量産用ALD用の原料化合物が持つべき、供給時の好ましい性質としては、分子サイズが小さく、酸素供給源である水や金属アルコキッドと容易に反応し、純品で高い蒸気圧を持ち、供給時における温度にて安定で、室温付近、少なくとも使用ソース温度で液体であることが挙げられる。

【0006】ALD法ではないが、第62回応用物理学会学術講演会予稿集12p-C-11（2001）では、Hf源であるテトラキス（ジエチルアミノ）hafnium Hf[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>とケイ素源としてトリシラン Si[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>H および酸素を用いて、hafnium silicate 薄膜をMOCVD法にて形成している。しかしHf[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>の蒸気圧は、本発明者らの測定では90℃/0.1 Torrで低い。また温度を上げるとシリンドー内で変質しやすいことが分かっている。さらには分子サイズが大きく、単分子層を吸着させることが求められるALD法に好適な原料であるとは言い難い。

【0007】塩化 hafnium HfCl<sub>4</sub> は固体であり、蒸気圧が低く、また膜中に塩素が含まれるという問題がある。

【0008】テトラターシャリープトキシ hafnium Hf(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> は、蒸気圧は高いが、分子サイズが大きい。Chem. Vap. Deposition, 2000, 6, 297では、Hf(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> の類似化合物であるテトラターシャリープトキシジルコニウム Zr(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> および水を用い、ALD法にて酸化ジルコニウム膜を形成している。

しかし $Zr(O-t-C_4H_9)_4$ は、熱により自己反応が起こり、連鎖的に膜が堆積されることが明らかになっており、 $Hf(O-t-C_4H_9)_4$ も同様な現象が起きると予想される。よって、各原料ガスの表面吸着と表面反応を単分子層レベルで制御することが求められるALD法に好適な原料であるとは言い難い。

【0009】Chem. Mater., 2001, 13, 2463では、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウム $Hf[N(CH_3)_2]_4$ 、トリス(ターシャリーブトキシ)シラノール $Si(O-t-C_4H_9)_3OH$ を溶媒であるテトラデカンに溶かして、ALD法にてハフニウムシリケート薄膜を形成している。この反応は $Hf[N(CH_3)_2]_4$ と $Si(O-t-C_4H_9)_3OH$ のALDであり、水を使用していない。しかし $Si(O-t-C_4H_9)_3OH$ は分子サイズが大きく、また $Hf[N(CH_3)_2]_4$ との反応性は比較的低く、且つ自己分解し、膜中に炭素が残る可能性がある。さらには溶媒を使用しているため、膜中に炭素等が残留する可能性がある。また $Si(O-t-C_4H_9)_3OH$ は、融点が65℃の固体でやや扱いにくい。

【0010】

化合物	$Hf[N(CH_3)_2]_4$	$Hf[N(C_2H_5)_2]_4$	$Hf(O-t-C_4H_9)_4$	$HfCl_4$
分子半径(Å)	3.2	4.6	4.4	1.8
投影断面積(Å <sup>2</sup> )	32	66	61	10

化合物	$Si(OCH_3)_4$	$Si(OC_2H_5)_4$	$Si(O-t-C_4H_9)_3OH$
分子半径(Å)	2.8	4.1	4.6
投影断面積(Å <sup>2</sup> )	25	53	66

【0014】表1によれば、 $Hf[N(CH_3)_2]_4$  1分子の吸着面積は、 $Hf[N(C_2H_5)_2]_4$  や $Hf(O-t-C_4H_9)_4$  の1/2である。よって、 $Hf[N(CH_3)_2]_4$  使用時の1サイクル当たりのスループットは、他の材料の約2倍となることが分かる。また、 $Si(OCH_3)_4$  1分子の吸着面積は、 $Si(OC_2H_5)_4$  や $Si(O-t-C_4H_9)_3OH$  の

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ALD法によるハフニウムシリケート薄膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、ALD法用の原料として特に求められている、蒸気圧が高く、分子サイズが小さく、酸素供給源やケイ素供給源と反応しやすい原料を提供し、且つそれを用いてALD法にてハフニウムシリケート薄膜を製造する方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 $Hf[N(CH_3)_2]_4$  の融点が28℃で、金属有機化合物のうちで最も分子サイズが小さく、蒸気圧が高く、水との反応が激しいこと、ならびに $Si(OCH_3)_4$  が液体で、水との反応が最も激しく、且つ分子サイズが小さく、蒸気圧が高いことを利用すれば、最も容易に生産性良く、良好なハフニウムシリケート薄膜が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】1分子の吸着面積の指標として、分子半径から計算された投影断面積を表1に示す。

【0013】

【表1】

1/2以下である。よって、 $Si(OCH_3)_4$  使用時の1サイクル当たりのスループットは、他の材料の約2倍となることが分かる。

【0015】上記の各化合物の蒸気圧を表2に示す。

【0016】

【表2】

化合物	Hf [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Hf [N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Hf(O-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	HfCl <sub>4</sub>
蒸気圧	34°C/0.1Torr	90°C/0.1Torr	28°C/0.1Torr	320°C sub.
	76°C/2Torr	148°C/2Torr	72°C/2Torr	183°C/2Torr

化合物	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Si(O-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> OH
蒸気圧	Bp121-122°C	Bp173°C	Bp205-210°C
	21°C/10Torr	52°C/10Torr	80°C/10Torr

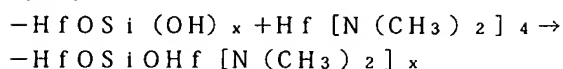
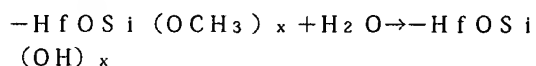
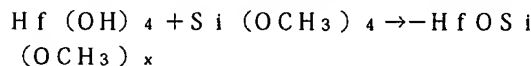
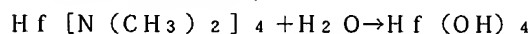
【0017】表2によれば、Hf [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> と Hf (O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> はほぼ同じ温度で高い蒸気圧を持ち、2 Torr の圧力を与える温度は、Hf [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> よりも約70°Cも低い。よって、Hf [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> は熱分解しにくい条件で供給しやすい。また、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> の蒸気圧も非常に高いことが分かる。

【0018】Hf [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> は酸素供給剤である水との反応性が高い。また酸素供給源である水と反応した場合、その副生成物はジメチルアミンNH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>であるため、非常に高い蒸気圧を持ち、より安定で系外に排出されやすく、膜中にNやCが残りにくい。

【0019】Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> も酸化剤である水やオゾンとの反応性が、テトラエトキシシランSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> やトリシラン(ターシャリーブトキシ)シラノールSi(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>OHよりも高い。

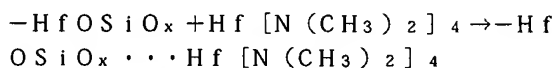
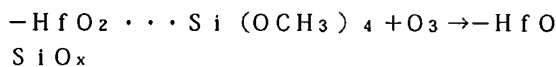
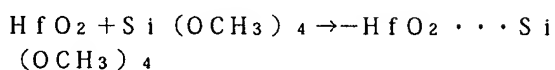
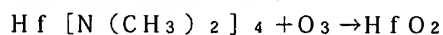
【0020】よって、ALD法にてハフニウムシリケート薄膜を形成する場合には、分子サイズが小さく、低温でも十分な蒸気圧を持ち、水との反応性が高い化合物である、Hf [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> と Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> の組み合わせが最も適していることが分かる。

【0021】酸化剤として水を使用した場合の反応式は、以下のとおりである。



以上の反応を繰り返すことにより、ハフニウムシリケート薄膜が形成される。

【0022】酸化剤としてオゾンを使用した場合の反応式は、以下のとおりである。



以上の反応を繰り返すことにより、ハフニウムシリケート薄膜が形成される。

【0023】本発明は、ALD法によるハフニウムシリケート薄膜の製造方法において、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウムとテトラメトキシシランと酸化剤を原料として用いることを特徴とするハフニウムシリケート薄膜の製造方法である。

【0024】本発明は、酸化剤が水であることを特徴とする上記のハフニウムシリケート薄膜の製造方法である。

【0025】本発明は、酸化剤がオゾンであることを特徴とする上記のハフニウムシリケート薄膜の製造方法である。

【0026】本発明は、順に、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウム、酸化剤、テトラメトキシシラン、酸化剤を1サイクルとしてALD室に導入することを特徴とする上記のハフニウムシリケート薄膜の製造方法である。

【0027】本発明は、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウムの導入回数ならびにテトラメトキシシランの導入回数を任意に選択することにより、ハフニウムシリケート薄膜中のハフニウムとケイ素の比を所定の値にすることを特徴とする上記のハフニウムシリケート薄膜の製造方法である。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明のHf [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> の供給方法としては、次の方法がある。

①ソース温度を50~120°Cに保ち、発生する蒸気の自圧でベーパーソースマスフローコントローラーにより

供給する。

②融点の28℃以上、好ましくは40℃以上にソース温度を保ち、液体とし、キャリアガスをバブリングすることにより、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ を気化させる。

③ソース温度を28℃以上に加熱し液体として、45℃程度に加熱された液体マスフローコントローラーで供給し、気化器で全量気化する。

【0029】本発明の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ および水の供給方法も、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ と同様な方法が使える。

【0030】酸素供給源としては、水、オゾンを用いることができる。特に好ましくは水である。

【0031】ハフニウムシリケート薄膜中の $\text{Hf}/\text{Si}$ を所定の比にするには、 $\text{Hf}$ ショットと $\text{Si}$ ショットの回数を適当に選べばよい。

【0032】ALDの基板温度は150～350℃である。150℃よりも低いと反応が完全に進行せず、350℃以上では自己分解反応が起きるので好ましくない。好ましくは、200～300℃である。ALD室の反応は、0.001～1 Torrである。好ましくは、0.001～0.1 Torrである。

【0033】ALD後に400～700℃で熱処理し、膜中に存在するC、H、N、 $\text{H}_2\text{O}$ 、OHなどの不純物をなくし、構造上の欠陥をなくすことが好ましい。

【0034】

【実施例1】水を酸素供給源としたALD装置を図1に示した。 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ を入れたシリンダー1を76℃に加熱し、シリンダー内を純 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 蒸気2.0 Torrにし、仕込み弁を通してALD室5へ導いた。 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を入れたシリンダー2を21℃に加熱し、シリンダー内を純 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 蒸気10 Torrにし、仕込み弁を通してALD室5に導いた。水を入れたシリンダー3を12℃に加熱し、シリンダー内を純 $\text{H}_2\text{O}$ 蒸気10 Torrにし、仕込み弁を通してALD室5に導いた。上記、いずれの配管、弁はシリンダー温度よりも30℃高く保ち、蒸気の凝縮を防止した。これらのガスを順次導き、250℃のHF処理Si基板7上に吸着反応させた。パージガスとして配管4からArを導入した。ALD室は0.05 Torrに排気ポンプ6により保った。

【0035】そのやり方は、〔Hfショット(0.5秒)→Arパージ(2秒)→ $\text{H}_2\text{O}$ ショット(0.2秒)→Arパージ(2秒)→Siショット(0.5秒)→Arパージ(2秒)→ $\text{H}_2\text{O}$ ショット(0.2秒)→Arパージ(2秒)〕を1サイクルとし、このサイクルを25回繰り返したところ、約5 nmのハフニウムシリ

ケート薄膜が形成された。最後に60℃でアニールを行い、水や炭素を含まないアモルファスハフニウムシリケート膜を得た。

【0036】

【実施例2】オゾンを経過供給源としたALD装置を図2に示した。 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ を入れたシリンダー1を76℃に加熱し、シリンダー内を純 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 蒸気2.0 Torrにし、仕込み弁を通してALD室5へ導いた。 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を入れたシリンダー2を21℃に加熱し、シリンダー内を純 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 蒸気10 Torrにし、仕込み弁を通してALD室5に導いた。配管8を通してオゾンを10%含む $\text{N}_2$ 10 Torrを仕込み弁を通してALD室5へ導いた。上記、いずれの配管、弁はシリンダー温度よりも30℃高く保ち、蒸気の凝縮を防止した。これらのガスを順次導き、250℃のHF処理Si基板7上に吸着反応させた。パージガスとして配管4からArを導入した。ALD室は0.05 Torrに排気ポンプ6により保った。

【0037】そのやり方は、〔Hfショット(0.5秒)→Arパージ(2秒)→ $\text{O}_3$ ショット(0.2秒)→Arパージ(2秒)→Siショット(0.5秒)→Arパージ(2秒)→ $\text{O}_3$ ショット(0.2秒)→Arパージ(2秒)〕を1サイクルとし、このサイクルを25回繰り返したところ、約5 nmのハフニウムシリケート薄膜が形成された。最後に600℃でアニールを行い、水や炭素を含まないアモルファスハフニウムシリケート膜を得た。

【0038】

【発明の効果】本発明によればゲート絶縁膜において、基板界面 $\text{SiO}_2$ を形成せず、且つ水や炭素を含まないアモルファスのハフニウムシリケート極薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

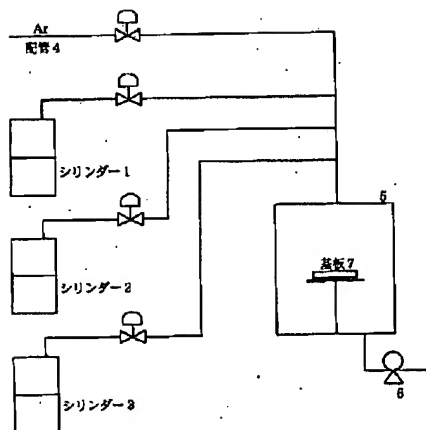
【図1】水を酸素供給源としたALD装置の図である。

【図2】オゾンを酸素供給源としたALD装置の図である。

【符号の説明】

- 1  $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ を入れるシリンダー
- 2  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を入れるシリンダー
- 3 水を入れるシリンダー
- 4 パージガスArを通す配管
- 5 ALD室
- 6 排気ポンプ
- 7 Si基板
- 8  $\text{O}_3 + \text{N}_2$ を通す配管

【図1】



【図2】

